

JAPANESE PATENT OFFICE  
PATENT JOURNAL  
KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 3[1991]-81202

Int. Cl <sup>5</sup> :	A 01 N 37/10 31/04 35/02
Sequence Nos. for Office Use:	8930-4H
Filling No.:	Hei 1[1989]-218381
Filling Date:	August 24, 1989
Publication Date:	April 5, 1991
No. of Claims:	1 (Total of 6 pages)
Examination Request:	Not filed

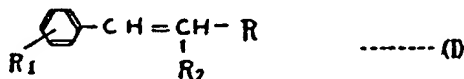
ACARICIDES FOR INDOOR USE

[Okunaiyo Satsudanizai]

Applicant:	Dainippon Jochugiku Co., Ltd.
Inventor:	Kazuyuki Sugamoto

Claim

1. Acaricides for indoor use, characterized by containing cinnamic acid derivatives as active ingredients; the cinnamic acid derivatives can be represented by general formula (I)



(wherein R<sub>1</sub> is a hydrogen atom or methyl group, R<sub>2</sub> is a hydrogen atom or C<sub>1-8</sub> alkyl group; R is an aldehyde group, hydroxymethyl group, C<sub>1-4</sub> alkoxy carbonyl group or C<sub>1-4</sub> alkyl carboxymethyl group).

## Detailed description of the invention

### Industrial application field

The present invention pertains to acaricides for indoor use, which are characterized by containing cinnamic acid derivatives as active ingredients.

### Prior art

Many types of acarids inhabit the earth. One example is the orange mite, which is parasitic and damages crops. Acaricides for agricultural use, is an old practice, however, recently many promising compounds have been discovered.

On the other hand, due to changes in living environments in recent years, dust mites, etc. have become a problem. They are not only unpleasantness but also bring about allergic asthma and rashes. Organophosphorus agents such as sumithion and diazinon are known to be effective against acarids indoors. However, there is a problem with regard to the safety of people and animals, thus it is difficult to put them into practical use. Therefore the establishment of a better extermination method has been demanded.

Recently the application of highly safe pyrethroid and the use of acaricides containing terpene derivatives were disclosed in Japanese Kokai Patent Application Nos. Sho 63[1988]-104905 and Hei 1[1989]-163104. However, their extermination effect on acarids is not necessarily satisfactory. Also, instead of using acaricides, the use of acarid repellents only causes the acarids to find a new habitat thus it is not a radical extermination method for acarids. The development of unerring acaricides has been strongly demanded.

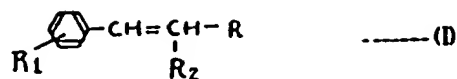
### Problems to be solved by the invention

---

The object of the present invention is to provide acaricides for indoor use, which eliminate the drawbacks of conventional acaricides for indoor use, such as their toxicity to people and animals and insufficient effect of extermination of acarids, have are excellent safety and effectiveness, and are inexpensive and easy to use.

### Means to solve the problems

In order to attain the above-mentioned objects, the present inventors. carried out an extensive study and as a result it was found that acaricides for indoor use which contain cinnamic acid derivatives as active ingredients and can be represented by general formula (I)

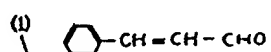


(wherein  $\text{R}_1$  is a hydrogen atom or methyl group,  $\text{R}_2$  is a hydrogen atom or  $\text{C}_{1-8}$  alkyl group;  $\text{R}$  is an aldehyde group, a hydroxymethyl group,  $\text{C}_{1-4}$  alkoxy carbonyl group or  $\text{C}_{1-4}$  alkylcarboxymethyl group), exhibit an excellent effect in killing house dust mites and moreover have a low toxicity, thereby the present invention was completed.

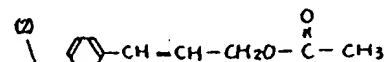
The cinnamic acid derivatives used in the present invention are widely used as perfume, however, it is known that they do not kill insects, thus it was totally unexpected that they could kill acarids.

Concrete examples of compounds which can be represented by general formula (I) include the following compounds, however, they are not limited to the following compounds.

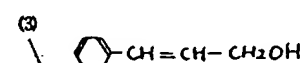
In case the  $\text{R}_2$  in general formula (I) is an alkyl group, there exist two kinds of geometrical isomers. In the present invention, the isomers may be used alone or as a mixture.



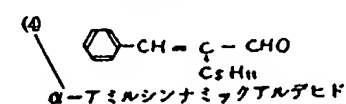
シナミックアルデヒド



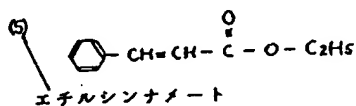
シナミックアセテート



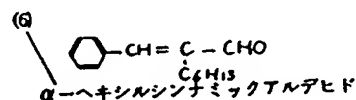
シナミックアルコール



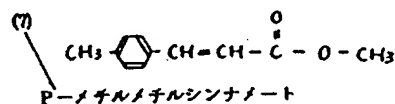
$\alpha$ -Tミルシナミックアルデヒド



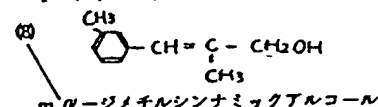
エチルシナメート



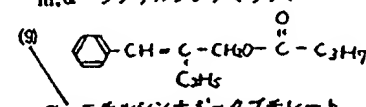
$\alpha$ -ヘキシルシナミックアルデヒド



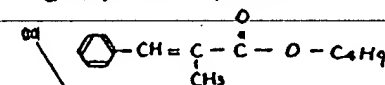
P-メチルメチルシナメート



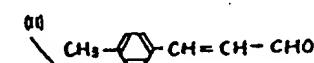
m,  $\alpha$ -ジメチルシナミックアルコール



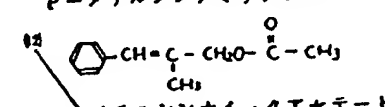
$\alpha$ -エチルシナミックプロピレート



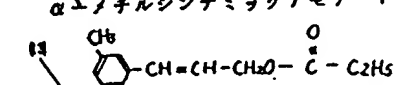
$\alpha$ -メチルブチルシナメート



P-メチルシナミックアルデヒド



$\alpha$ -メチルシナミックアセテート



m-メチルシナミックプロピオネート

Key:	1	Cinnamic aldehyde
	2	Cinnamyl acetate
	3	Cinnamyl alcohol
	4	$\alpha$ -Amylcinnamic aldehyde
	5	Ethyl cinnamate
	6	$\alpha$ -Hexylcinnamic aldehyde
	7	Methyl p-methylcinnamate
	8	m-methyl- $\alpha$ -methylcinnamyl alcohol
	9	$\alpha$ -Ethylcinnamyl butyrate
	10	Butyl $\alpha$ -methylcinnamate
	11	p-Methylcinnamic aldehyde
	12	$\alpha$ -Methylcinnamyl acetate
	13	m-Methylcinnamyl propionate.

The active ingredients of acaricides for indoor use of the present invention are conventionally liquid or solid. The active ingredient can be used as-is, however, it is usually preferred that a suitable carrier or other compounding agent also be used to make possible forms of use such as emulsions, water-dispersible powders, powders, oils, aerosols, coating materials, tablets, etc. depending on the object of use.

The above-mentioned active ingredients are more volatile than conventional acaricides and can be used as room-temperature sustained-release preparations or impregnated in suitable supports such as pulp plate, then heated to undergo evapotranspiration by a suitable heating evapotranspirator. Examples of the liquid supports include water; alcohols (methyl alcohol, ethyl alcohol, ethylene glycol, etc.); ketones (acetone, methyl ethyl ketone, cyclohexanone, etc.); ethers (ethyl ether, dioxane, cellosolve, etc.); aliphatic hydrocarbons (gasoline, kerosene, etc.); aromatic hydrocarbons (benzene, toluene, xylene, methylnaphthalene, etc.); halogenated hydrocarbons (dichloromethane, trichlorobenzene, Fron 113, Fron 114B, etc.); esters; acid amides; nitriles; etc. The liquid supports may be used alone or as a mixture. Examples of the solid supports include clays (kaolin, bentonite, etc.), talc, silica, calcium carbonate, alumina powder, activated carbon, wood flour, starch, wheat, cyclodextrin, etc. The solid supports or may be used alone or as a mixture. Examples of the compounding agents include emulsifying agents, dispersing agents, spreading agents, spraying agents, penetrating agents, surfactants, stabilizing agents, film-forming agents, volatilization regulating agents, etc. These compounding agents or may be used alone or as a mixture.

Examples of film-forming agents include cellulose derivatives, vinyl resins, alkyd resins, urea resins, silicone resins, urethane resins, epoxy resins, etc. Examples of evaporation regulator include tricyclodecane, cyclododecane, 2,4,6-trisopropyl-1,3,5-trioxane, trimethylenenorborane

which are volatile supports, butyl stearate, isopropyl myristate, piperonyl butoxide, Synepirin 500, etc.

Furthermore the acaricides for indoor use of the present invention may be compounded with various insecticides, synergists, antioxidants, disinfectants, antifungal agents, repellents, perfumes, coloring agents, etc. Examples of insecticides which can be compounded include allethrin, d-T80-allethrin, prallethrin, , d-T80-furamethrin, d-T80-phthalthrin, d-T80-resmethrin, phenothrin, permethrin, cyphenothrin, cypermethrin, fenvalerate, etofenprox, which are pyrethroid compounds; phenitrothion, diazinon, and pyridafenthion, which are organophosphorus compounds; and NAC, MTMC, and PHC, which are carbamate compounds.

Also, multipurpose acaricides can be obtained by suitably mixing acaricides for indoor use of the present invention with empenethrin, DDVP, or p-dichlorobenzene, naphthalene and camphor, which are volatile insecticides, or mixing with repellents such as DEET (N,N-diethyl-3-methylbenzamide), N-butylacetanilide, N,N-diethyl succinamate, etc.

The amount of active ingredients in the acaricides for indoor use of the present invention and the usage amount can be suitably determined by the form of the acaricide, object of use, method for applying them, and place of application. For example, for the extermination of house dust mites which inhabit straw matting, at least 0.1 mg, preferably 1 mg - 2 g of the above-mentioned active ingredient per mat is used, and for extermination of mites inhabiting a carpet, the use of 0.5 mg - 2 g of active ingredient per 1 m<sup>2</sup> is preferable.

The present invention also provides acaricides on supports. By using the characteristics of the supports, the acaricides can be used in the form of films, sheets, cushions, fillers for bedding, and construction materials. Examples of the supports include synthetic polymer sheets such as polyethylene, polypropylene, and ethylene-vinyl acetate copolymers; fibrous sheets from animals and plants; natural cotton as fillers for bedding and cushions, synthetic fibers, feathering, buckwheat chaff, plastic foams, etc.

A preferable embodiment of the acaricides provided by the present invention is in the form of anti-mite carpets. The anti-mite carpet can be manufactured, for example, by preparing a common carpet comprising pile, a first base fabric, packing agent, and a second base fabric. Then if necessary it is sprayed with the liquid acaricide for indoor use of the present invention compounded with a film-forming agent; or, before preparation of the above-mentioned carpet, at least one kind of pile, a first base fabric, and a second base fabric are treated with the acaricide for indoor use of the present invention, followed by manufacture of the carpet. It is preferable that the thus-manufactured anti-mite carpet contain approximately 0.1 to 10 g of active ingredients per 1 m<sup>2</sup> of carpet.

The thus-prepared acaricide for indoor use of the present invention and anti-mite material containing the acaricide exhibits an excellent mite-exterminating effect, and they are especially

effective in exterminating dust mites which can cause bronchial asthma, atopic dermatitis, nasal allergies, and other allergic diseases and pathologies.

In the following, test examples and application examples will be described to help explain the present invention in more detail, however, the present invention is not limited to these examples.

### Test Example 1

0.5 mL of an acetone solution containing 10 mM of the test compound was added dropwise to a rectangular filter paper (5 cm x 10 cm) which after air drying folded in two. Then 50 - 150 dust mites were added to the folded filter paper. The filter paper was sandwiched with two acrylic polymer cylinders (inner diameter: 4.1 cm, height: 2 cm) and after fixing with a rubber band, placed in a 1 L-capacity vessel (27 - 28°C, 65% RH) equipped with a lid. After 24 h, the number of living and dead mites was counted to investigate the effectiveness of the test compound in killing mites.

As controls, d-T80-resmethrin, a pyrethroid compound, carvone and citral disclosed in Japanese Kokai Patent Application No. Hei 1[1989]-163104 were used.

		③ 化合物名	試験結果⑫			⑬ 駆除率 %
			生ダニ数	死ダニ数	合計数	
① 本発明の化合物	A	④ シンナミックアルデヒド	⑬ 11	⑭ 65	⑮ 76	85.5
	B	⑤ シンナミックアセテート	3	38	41	92.7
	C	⑥ シンナミックアルコール	36	76	112	67.9
	D	⑦ α-アミルシンナミックアルデヒド	17	73	90	81.1
	E	⑧ p-メチルメチルシンナメート	22	86	108	79.6
② 対照の化合物	A	⑨ d-T80-レスメトリン	108	25	133	18.8
	B	⑩ シトラール	42	26	68	38.2
	C	⑪ L-カルボン	57	18	75	24.0

- Key:
- 1 Compound of the present invention
  - 2 Compound used as control
  - 3 Name of compound
  - 4 Cinnamic aldehyde
  - 5 Cinnamyl acetate
  - 6 Cinnamyl alcohol
  - 7 α-Amylcinnamic aldehyde

8	Methyl p-methylcinnamate
9	d-T80-resmethrin
10	Citral
11	L-Carvone
12	Results of the test
13	Number of living mites
14	Number of dead mites
15	Total number
16	Percentage of extermination of the mites.

The results of the test show that the cinnamic acid derivatives used in the present invention exhibit a high effect in killing dust mites and were much better than d-T80-resmethrin, carvone and citral described in Japanese Kokai Patent Application No. Hei 1[1989]-163104.

### Test Example 2

In order to investigate the effect of killing mites with volatile molecules of the test compounds, the same apparatus as in Test Example 1 was used to carry out the test. 100  $\mu$ L (200  $\mu$ L in the case of long-haired dust mites of) an acetone solution containing 100 mM of the test compound was added dropwise to an approximately 1 cm-square cloth, which after air drying was placed at the bottom of an acrylic cylinder. Then 100-200 powder mites or long-haired mites were placed on a nontreated paper folded in two which was put in a 1 L vessel. After 24 h the number of living mites and the number of dead mites were counted to estimate the effect of each test compound in killing mites. The results are shown in the following table. As controls, empenethrin, a volatile pyrethroid used at room temperature, citral, citronellal, and trans-cinnamic acid were used.

---

		③ 化合物名	⑤ 致死効力 %	
			コナヒョウヒダニ	ケナガコナダニ
① 本発明の化合物	A	シンナミックアルデヒド ④	100 ⑩	100
	B	シンナミックアセテート ⑤	99	96
	C	シンナミックアルコール ⑥	87	90
	D	$\alpha$ -アミルシンナミックアルデヒド ⑦	84	81
	E	エチルシンナメート ⑧	85	97
	F	p-メチルシンナミックアルデヒド ⑨	89	83
	G	$\alpha$ -メチルシンナミックアセテート ⑩	92	95
② 対照の化合物	A	エムベントリン ⑪	4	5
	B	シトラール ⑫	35	24
	C	シトロネラール ⑬	28	19
	D	トランス-シンナミックアシッド ⑭	19	10

- Key: 1. Compound of the present invention  
 2. Compound used as control  
 3. Name of compound  
 4. Cinnamic aldehyde  
 5. Cinnamyl acetate  
 6. Cinnamyl alcohol  
 7.  $\alpha$ -Amylcinnamic aldehyde  
 8. Ethyl cinnamate  
 9. p-Methylcinnamic aldehyde  
 10.  $\alpha$ -Methylcinnamyl acetate  
 11. Empenthrin  
 12. Citral  
 13. Citronellal  
 14. trans-Cinnamic acid.

The results of the test confirmed that the mite-killing effect of volatile molecules of the cinnamic acid derivatives of the present invention was high and their application to sustained-release preparations and heating vaporization preparations was useful.

On the other hand it became clear that the mite-killing effects of empenthrin, which is widely used as an insecticide, citronellal, and citral disclosed in Japanese Kokai Patent Application No. Hei 1[1989]-163104 and cinnamic acid were weak.



### Application Example 1

A very small amount of perfume was added to 10 g each of compound Nos. (1), (2), (6), (8), (10), and (13), and kerosene was added to a total volume of 120 mL. Then the solution and 180 mL of a 1 : 1 (volume ratio) mixture of liquefied petroleum gas and dimethyl ether were put in a pressure-resistant aerosol can to give an aerosol of the acaricide for indoor use of the present invention.

Then 20 mL of the acaricide aerosol were sprayed per 1 m<sup>2</sup> carpet on a mite-containing carpet. After one day the number of mites in the carpet was counted. The ratio of the number of dead mites to the number of living mites recovered was 90% or greater in all cases.

### Application Example 2

Carpets treated with the acaricide for indoor use of the present invention were prepared using the method shown in the following table.

The numbering of compounds was the same as that of the aforementioned compounds.

① パイル		② 第 1 基布		③ 第 2 基布	
材質 ④	供試化合物 ⑤ 線込量 (g/m <sup>2</sup> )	材質 ④	供試化合物 ⑤ 線込量 (g/m <sup>2</sup> )	材質 ④	供試化合物 ⑤ 線込量 (g/m <sup>2</sup> )
A ポリプロ ビレン ⑥	(3) 0.2	ポリプロ ビレン ⑥	(3) 0.4	ポリプロ ビレン ⑥	
B ポリエス テル ⑦	(6) 0.3	•	⑧	ポリプロ ビレンレ ーヨン ⑧	(9) 0.8 ダイート 1.0
C アクリル ⑩	(9) 0.1 フェノトリン ⑪ 0.1	•	(9) 0.3	•	
D ナイロン ⑫	⑫ 0.2	•		⑬ ジュート	

- Key:
- 1 Pile
  - 2 First base fabric
  - 3 Second base fabric
  - 4 Material
  - 5 Amount of test compound
  - 6 Polypropylene
  - 7 Polyester
  - 8 Polypropylene rayon blend fabric
  - 9 DEET
  - 10 Acrylic
  - 11 Phenothrin
  - 12 Nylon
  - 13 Jute

A carpet treated with the acaricide of the present invention was cut to a size of 20 cm x 20 cm, and a mite culture medium containing approximately 5000 dust mites were put on the central part of the carpet. After 2 days at 25°C and 60% RH, the mites at the surface of the carpet and back side of the carpet were vacuumed with a vacuum cleaner, and using a specified method the number of living mites was counted. The percentage of dead mites was calculated by the following formula. All cases were at least 90 %.

$$\text{Percentage of counted dead mite (\%)} = 100 \times (X - Y)/X$$

X: number of living mites in the region of the carpet untreated with chemicals

Y: number of living mites in the region of the carpet treated with the acaricide

The carpet did not give off an odor or cause irritation, thus the usefulness of the acaricides for indoor use of the present invention was confirmed.

### Application Example 3

8 g of a gelling agent were blended with 2 g each of the above-mentioned compound Nos. (2), (4), (7), and (11), then tablets of the acaricide for indoor use of the present invention were prepared using a conventional method.

Two tablets of the acaricides (packed with Japanese paper) were preserved in a cloth bag containing a comforter. No mites were found on the comforter.

### Effect of the invention

The acaricides for indoor use of the present invention contain cinnamic acid derivatives as active ingredients which are represented by general formula (I). The acaricides are safe and highly effective in killing mites.

---

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-81202

⑮ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)4月5日

A 01 N 37/10  
31/04  
35/028930-4H  
8930-4H  
8930-4H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 屋内用殺ダニ剤

⑯ 特 願 平1-218381

⑰ 出 願 平1(1989)8月24日

⑱ 発 明 者 菅 本 和 志 奈良県生駒郡斑鳩町竜田西8丁目1番28号

⑲ 出 願 人 大日本除蟲菊株式会社 大阪府大阪市西区土佐堀1丁目4番11号

⑳ 代 理 人 弁理士 萆 優 美 外2名

## 明 細 書

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

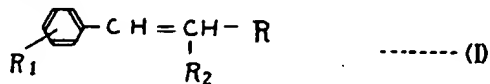
本発明は、桂皮酸誘導体を有効成分として含有することを特徴とする屋内用殺ダニ剤に関する。

## 1. 発明の名称

屋内用殺ダニ剤

## 2. 特許請求の範囲

## 一般式(I)



(ここにR<sub>1</sub>は水素原子又はメチル基を示し、R<sub>2</sub>は水素原子又は炭素数が1～8のアルキル基を表わす。また、Rはアルデヒド基、ヒドロキシメチル基、炭素数が1～4のアルコキシカルボニル基又は炭素数が1～4のアルキルカルボキシメチル基を表わす。)で表わされる桂皮酸誘導体を有効成分として含有することを特徴とする屋内用殺ダニ剤。

## 〔従来の技術〕

地球上には極めて多種のダニ類が生息し、例えば植物に寄生するミカンハダニ、ナミハダニ等は、農作物に多大な被害を与えている。これら農業用途を目的とした殺ダニ剤は古くから開発が進められ、最近新しい有望な化合物が次々と発見されている。

一方、近年居住環境の変化から家庭内に、コナダニ、チリダニ、ホコリダニ等が発生し、不快感を与えるばかりでなく、アレルギー性喘息や皮膚疹を惹起する等の問題を生じている。スミチオンやダイアジノンのような有機リン剤がこれら屋内に発生するダニ類に効果があることは知られていたが、人畜に対する安全

性や抵抗性問題のため実用化には障害があり、的確な駆除方法の確立が切望されるようになった。

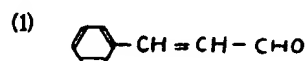
最近、安全性の高いビレスロイド剤の適用や、テルペン系化合物を用いる殺ダニ剤が、特開昭63-104905号公報や、特開平1-163104号公報に開示されているがその駆除効果は必ずしも満足できるものでなく、また、殺ダニ剤のかわりにダニ忌避剤を使用する試みについても生息場所を移動させるのみで根本的な駆除方法とはいえず、的確な殺ダニ剤の開発が切望されているのが現状である。

#### 〔発明が解決しようとする問題点〕

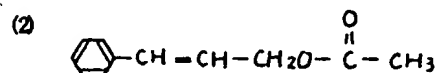
本発明は、従来の屋内用殺ダニ剤が有している人畜への毒性上の問題、不十分な駆除効力等の欠点を解消し、安全性、有効性にすぐれ、しかも安価で使いやすい屋内用殺ダニ剤を提供するものである。

一般式(I)で示される具体例をあげれば以下の如くであるがもちろんこれらの方に限定されるものではない。

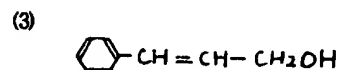
なお、一般式(I)にはRがアルキル基の場合炭素間2重結合に基づく2種類の幾何異性体が存在するが、それらの各々あるいは混合物いずれも本発明に含まれる。



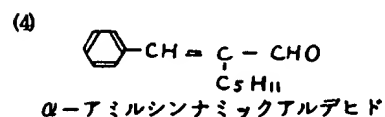
シンナミックアルデヒド



シンナミックアセテート



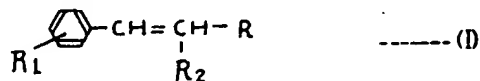
シンナミックアルコール



α-アミルシンナミックアルデヒド

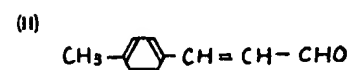
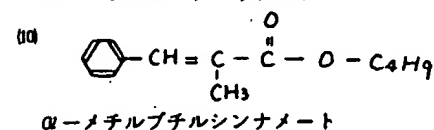
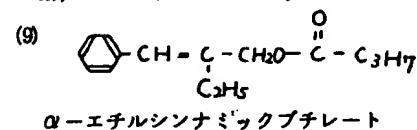
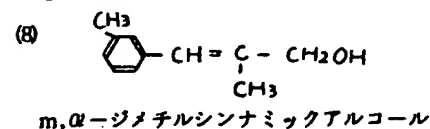
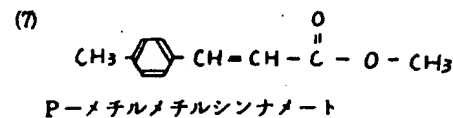
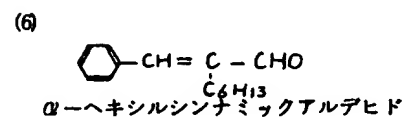
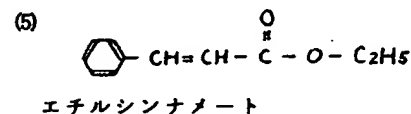
#### 〔問題点を解決するための手段〕

上記目的を達成するため本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、一般式(I)

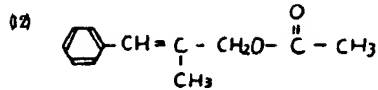


(ここにRは水素原子又はメチル基を示し、R<sub>1</sub>は水素原子又は炭素数が1～8のアルキル基を表わす。また、Rはアルデヒド基、ヒドロキシメチル基、炭素数が1～4のアルコキシカルボニル基又は炭素数が1～4のアルキルカルボキシメチル基を表わす。)で表わされる桂皮酸誘導体を有効成分として含有する屋内用殺ダニ剤が、ヒョウヒダニ、コナダニ、ホコリダニ等住居内に生息するダニ類に対して高い殺ダニ効果を示し、しかも低毒性であることを見出し本発明を完成した。

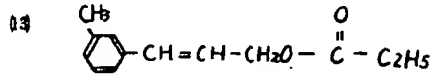
本発明で用いられる桂皮酸誘導体は、香料として汎用されているが、殺虫性を示さないことが知られており、殺ダニ効果を奏するという本発明は全く予想外のことであった。



P-メチルシンナミックアルデヒド



α-メチルシンナミックアセテート



m-メチルシンナミックプロピオネート

本発明屋内用殺ダニ剤の有効成分は、通常液体、又は固体であり、有効成分をそのまま適用することも可能であるが、通常好ましくは適当な担体その他の配合剤を用いて使用目的に応じ、各種の形態例えば、乳剤、水和剤、粉剤、油剤、エアゾール剤、塗布剤、錠剤等として使用される。

また、上記有効成分は従来殺ダニ剤と比べると揮散性が高く、常温徐放性製剤やあるいは例えばパルプ板状の適当な保持体に含ませられたのち適当な加熱蒸散器により加熱蒸散させるいわゆる加熱蒸散剤や燻蒸剤として適用することも可能である。液状の担体としては例

乳化剤、分散剤、展着剤、噴射剤、浸透剤、界面活性剤、安定剤、塗膜形成剤、揮散調整剤等が適当であり、これらの1種又は2種以上の混合物が使用される。

なお、塗膜形成剤としては、セルロース誘導体、ビニール系樹脂、アルキッド系樹脂、ユリア系樹脂、シリコン系樹脂、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂などをあげることができ、揮散調整剤としては、トリシクロデカン、シクロドデカン、2,4,6-トリイソプロピル-1,3,5-トリオキサン、トリメチレンノルボルネンなどの昇華性担体や、保留剤としての例えばステアリン酸ブチル、ミリスチン酸イソプロピルなどの高級脂肪酸エステルや、ピペロニルブトキサイド、サイネピリン500などを例示できる。

更に、本発明の屋内用殺ダニ剤は、各種の殺虫剤、協力剤、酸化防止剤、殺菌剤、防霉剤、忌避剤、香料、着色料等を配合してもよい。配合可能な殺虫剤としては、アレスリン、d-T80-アレスリン、ブラレトリン、d-T

特開平3-81202 (3)

例えば、水、アルコール類（メチルアルコール、エチルアルコール、エチレングライコール等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等）、エーテル類（エチルエーテル、ジオキサン、セロソルブ類等）、脂肪族炭化水素類（ガソリン、ケロシン、灯油類等）、芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルナフタレン等）、ハロゲン化炭化水素類（ジクロルメタン、トリクロルベンゼン、フロン113、フロン114B等）、エステル類、酸アミド類、ニトリル類などの溶媒が適当であり、そしてこれらの1種または2種以上の混合物が使用される。また、固体の担体としては、例えば粘土類（カオリン、ベントナイト等）、タルク類、シリカ類、炭酸カルシウム、アルミナ粉末、活性炭類、木粉、でん粉、小麦粉などの植物性粉末、シクロデキストリン等が適当であり、そしてこれらの1種または2種以上の混合物が使用される。また、配合剤としては

80-フラメトリン、d-T80-フタルスリン、d-T80-レスメトリン、フェノトリン、ペルメトリン、サイフェノトリン、サイベルメトリン、フェンバレート、エトフェンメトリンなどのピレスロイド系化合物、フェニトロチオン、ダイアジノン、ピリダフェンチオンなどの有機リン系化合物や、NAC、MTMC、PHCなどのカーバメート系化合物などをあげることができる。

また、本発明の屋内用殺ダニ剤にエムベントリンやDDVP、あるいはパラジクロロベンゼン、ナフタリン、樟脳などの揮散性防虫剤を組み合わせたり、ディート、N-ブチルアセトアニリド、N,N-ジエチルサクシナメートなどの忌避剤を適宜混合し効果のすぐれた多目的殺ダニ剤を得ることもできる。

本発明屋内用殺ダニ剤中の有効成分量及びその使用量はその剤型や適用対象、適用方法、適用場所等に応じて適宜決定される。例えばコナダニ等量に生息するダニの駆除には1畳

あたり、0.1 mg以上好ましくは1 mg～2 gの前記有効成分を、また、カーペット類に生息するヒョウヒダニ類の駆除には1㎡あたり0.5 mg～2 gの有効成分を処理するのが望ましい。

本発明は、また、上記殺ダニ剤を基材に保持させてなるダニ防除材をも提供するものである。該ダニ防除材は、その基材の特性を利用してダニ防除性を有するフィルム、シート、クッション、寝具類用充填材、建築、構築材料として用いられる。ここで基材としては例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エチレン-酢酸ビニール等の合成樹脂シート、動植物質又は無機質繊維シートなどや、クッション、寝具類用充填材としての天然綿、合成繊維綿、羽毛、ソバ殻、発泡プラスチックなどがあげられる。

本発明が提供するダニ防除材の好ましい一実施形態としては、ダニ防除カーペットを例示できる。該ダニ防除カーペットは、例えばバ

イル、第一基布、パッキング剤及び第二基布より成る通常のカーペットを作成後、必要に応じて塗膜形成剤を配合した液剤形態を有する本発明の屋内用殺ダニ剤を噴霧塗布するか、上記カーペットの作成に先立ち、パイル、第一基布及び第二基布のいずれか少なくとも1種に本発明の屋内用殺ダニ剤を処理しこれらを用いてカーペットを作成することにより得られる。上記の如くして作成されるダニ防除カーペットは、カーペット面積1㎡当りに有効成分を約0.1～10 g保持させることが好ましい。

こうして得られた本発明の屋内用殺ダニ剤あるいはこれを保持させてなるダニ防除材は、種々のダニに対して高い駆除効果を示し、特に、気管支喘息、アトピー性皮膚炎、鼻アレルギーなどを惹起するといわれているコナヒョウヒダニやヤケヒョウヒダニなどのヒョウヒダニ類、アレルギー疾患や人体内ダニ症の病原と目されているケナガコナダニやムギコ

ナダニなどのコナダニ類、ニクダニ類、ツメダニ類、ホコリダニ類、イエダニ類などの駆除に極めて有用なものである。

以下、試験例ならびに実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の例に限定されるものではない。

#### 試験例 1

5 cm × 10 cmの長方形のろ紙に供試化合物の10 mMアセトン溶液を0.5 ml滴下し、風乾後、2つ折りし間にコナヒョウヒダニを50～150匹放飼した。この2つ折ろ紙を2ケのアクリル円筒(内径4.1 cm、高さ2 cm)で挟み、輪ゴムで固定後、容積が1 ℓの蓋付き容器内(27～28℃、65%RH)に設置し、24時間放置後生ダニ数及び死ダニ数を数え、各供試化合物の殺ダニ効力を調べた。

なお、対照化合物としては、ピレスロイド化合物の $\delta$ -T80-レスメトリンならびに特開平1-163104号公報開示のシトラール、

カルボンを用いた。

	化合物名	試験結果			駆除率 (%)
		生ダニ数	死ダニ数	合計数	
本発明の化合物	A シンナミックアルデヒド	11	65	76	85.5
	B シンナミックアセテート	3	38	41	92.7
	C シンナミックアルコール	36	76	112	67.9
	D $\alpha$ -アミルシンナミックアルデヒド	17	73	90	81.1
	E P-メチルメチルシンナメート	22	86	108	79.6
対照の化合物	A $\delta$ -T80-レスメトリン	108	25	133	18.8
	B シトラール	42	26	68	38.2
	C L-カルボン	57	18	75	24.0

試験の結果、本発明で用いる桂皮酸誘導体はコナヒョウヒダニに対して高い接触殺ダニ効力を示し、対照化合物の $\delta$ -T80-レスメトリンや特開平1-163104号公報開示のシトラール、カルボンより非常にすぐれていた。

#### 試験例 2

供試化合物の揮散分子の殺ダニ効力を調べる

ため、試験例1と同様な装置を用いて試験を行った。約1cm四方の布地に供試化合物の100mMアセトン溶液100 $\mu$ l(ケナガコナダニの場合200 $\mu$ l)を滴下し、風乾後下方のアクリル円筒の底に置き、更にコナヒョウヒダニ又はケナガコナダニ100~200匹を無処理の2つ折ろ紙の間に挟んで1 $\ell$ の容器内に設置した。24時間放置後、生ダニ数及び死ダニ数を数え、揮散した各供試化合物の致死効力を求めたところ下表の如くであった。なお、対照化合物としては、常温揮散性ピレスロイドであるエムベントリンならびにシトラール、シトロネラール、トランス-シンナミックアシッドを用いた。

	化合物名	致死効力(%)	
		コナヒョウヒダニ	ケナガコナダニ
本発明の化合物	A シンナミックアルデヒド	100	100
	B シンナミックアセテート	99	96
	C シンナミックアルコール	87	90
	D $\alpha$ -アミルシンナミックアルデヒド	84	81
	E エチルシンナメート	85	97
	F p-メチルシンナミックアルデヒド	89	83
	G $\alpha$ -メチルシンナミックアセテート	92	95
対照の化合物	A エムベントリン	4	5
	B シトラール	35	24
	C シトロネラール	28	19
	D トランス-シンナミックアシッド	19	10

試験の結果、本発明で用いる桂皮酸誘導体は揮散分子の殺ダニ効力も極めて高く、徐放性製剤や加熱蒸散製剤への適用も有用であること

とが確認された。

一方、防虫剤として広く使用されているエムベントリンや、特開平1-163104号公報開示のシトラールやシトロネラール、あるいは桂皮酸自体の殺ダニ効力は非常に弱いことも明らかとなった。

#### 実施例1

前記化合物No.(1),(2),(6),(8),10および11各々10gに、香料を微量、ケロシンを加えて全体を120mlとし、これと液化石油ガス及びジメチルエーテル混合物(1:1容積比)の180mlとをエアゾール用耐圧缶に充填後噴射装置を取付けてエアゾール剤の形態として本発明屋内用殺ダニ剤を得た。

ヒョウヒダニが発生したカーペットに1 $\text{m}^2$ あたり20ml噴射し1日後にカーペット中のダニ数を観察したところ回収ダニ数に対する死ダニ数の比率はいずれも90%以上であった。

#### 実施例2

下表の仕様にて本発明屋内用殺ダニ剤を処理

したカーペットを作製した。

なお、化合物番号は前記化合物例のものと同じである。

	パイ ル		第1基布		第2基布	
	材質	供試化合物練込量(g/ $\text{m}^2$ )	材質	供試化合物練込量(g/ $\text{m}^2$ )	材質	供試化合物練込量(g/ $\text{m}^2$ )
A	ポリプロピレン	(3) 0.2	ポリプロピレン	(3) 0.4	ポリプロピレン	
B	ポリエステル	(6) 0.3	*		ポリプロピレンレーヨン	(6) 0.8 ディート1.0
C	アクリル	(9) 0.1 フェントリン 0.1	*	(9) 0.3	*	
D	ナイロン	(12) 0.2	*		ジュート	

本発明殺ダニ剤を処理したカーペットを20 $\times$ 20cmの大きさに切り取り、中央部にコナヒョウヒダニ約5,000頭を含むダニ培地を置き、25 $^{\circ}$ C、60%RH条件下で2日間保存後掃除機でカーペット表面又は裏面のダニを吸

い取り、所定の方法に従って生存ダニ数を数え、次式

$$\text{補正死虫率 (\%)} = \frac{X-Y}{X} \times 100$$

X ; 薬剤無処理カーペット区の生存ダニ数

Y ; 殺ダニ剤処理カーペット区の生存ダニ数

により死虫率を求めたところいずれも90%以上であった。

また、これらのカーペットは匂いや刺激性の点でも問題なく本発明屋内用殺ダニ剤の有用性が確認された。

### 実施例3

前記化合物Na(2), (4), (7)および(11)各々2gにゲル化剤8gを配合し常法により錠剤形態の本発明屋内用殺ダニ剤を調製した。

布団を収納した布製袋内に上記錠剤(和紙で包装したもの)2ヶ入れて保存したところ、布団にはダニ類の生息は全くみられなかった。

### 〔発明の効果〕

本発明屋内用殺ダニ剤は、有効成分として一般式(I)の桂皮酸誘導体を含有することに基づいて、安全性、使用性にすぐれ、高い殺ダニ効力を奏するものである。

特許出願人 大日本除蟲菊株式会社

代表取締役 上山英介

代理人 島村敏夫 